

09/674167
PCT/JP99/02052

EU

16.04.99

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1998年 4月30日

REC'D 14 JUN 1999

出願番号
Application Number:

平成10年特許願第121195号

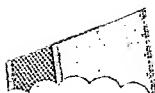
WIPO

出願人
Applicant(s):

キレスト株式会社
中部キレスト株式会社

PRIORITY
DOCUMENT

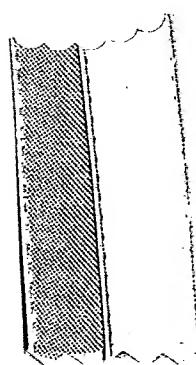
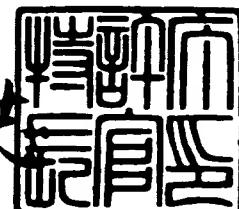
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



1999年 5月28日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建



出証番号 出証特平11-3033294

【書類名】 特許願
【整理番号】 23240
【提出日】 平成10年 4月30日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01D 13/00
【発明の名称】 フィルター装置および該フィルター装置を用いた液体の
清浄化法
【請求項の数】 13
【発明者】
【住所又は居所】 三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部キレスト株式
会社 四日市工場内
【氏名】 南部 信義
【発明者】
【住所又は居所】 三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部キレスト株式
会社 四日市工場内
【氏名】 伊藤 治
【発明者】
【住所又は居所】 千葉市花見川区長作町1682-551
【氏名】 三原 允武
【発明者】
【住所又は居所】 三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部キレスト株式
会社 四日市工場内
【氏名】 土井 貴雄
【特許出願人】
【識別番号】 592211194
【住所又は居所】 大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号
【氏名又は名称】 キレスト株式会社
【特許出願人】
【識別番号】 596148629

【住所又は居所】 大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号

【氏名又は名称】 中部キレスト株式会社

【代理人】

【識別番号】 100067828

【弁理士】

【氏名又は名称】 小谷 悅司

【選任した代理人】

【識別番号】 100075409

【弁理士】

【氏名又は名称】 植木 久一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フィルター装置および該フィルター装置を用いた液体の清浄化法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィルター素材の少なくとも一部として、纖維分子中にアミノ基と、炭素に結合した少なくとも2個のヒドロキシル基を持った基が導入されたキレート形成性纖維が配置されていることを特徴とするフィルター装置。

【請求項2】 キレート形成性纖維が、纖維分子中に下記式〔I〕で示される基を有するものである請求項1に記載のフィルター装置。

【化1】



[式中、Gは糖アルコール残基または多価アルコール残基、Rは水素原子、(低級)アルキル基または-G(Gは上記と同じ意味を表わし、上記Gと同一もしくは異なる基であってもよい)を表わす]

【請求項3】 前記式〔I〕中のGが、D-グルカミンからアミノ基を除いた残基、Rが水素原子または低級アルキル基である請求項2に記載のフィルター装置。

【請求項4】 前記式〔I〕中のGがジヒドロキシプロピル基であり、Rが水素または低級アルキル基である請求項3に記載のフィルター装置。

【請求項5】 アミノ基と、炭素に結合した少なくとも2個のヒドロキシル基とを持った基が、纖維分子中の反応性官能基に直接結合している請求項1～4のいずれかに記載のフィルター装置。

【請求項6】 アミノ基と、炭素に結合した少なくとも2個のヒドロキシル基とを持った基が、纖維分子中の反応性官能基に架橋結合を介して導入されている請求項1～4のいずれかに記載のフィルター装置。

【請求項7】 纖維が天然纖維または再生纖維である請求項1～6のいずれ

かに記載のフィルター装置。

【請求項8】 繊維が合成繊維である請求項1～6のいずれかに記載のフィルター装置。

【請求項9】 キレート形成性繊維が、類金属元素またはその化合物をキレート捕捉する性能を備えたものである請求項1～8のいずれかに記載のフィルター装置。

【請求項10】 類金属元素またはその化合物が、硼素または硼素化合物である請求項9に記載のフィルター装置。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載されたフィルター装置に液体を通し、該液体中のイオン性物質と不溶性夾雜物を除去することを特徴とする液体の清浄化法。

【請求項12】 液体が水性液である請求項11に記載の清浄化法。

【請求項13】 液体が油性液である請求項11に記載の清浄化法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非処理液体中の特に類金属イオンと不溶性夾雜物を効率よく除去して清浄化することのできる新規なフィルター装置と、該フィルター装置を用いた液体の清浄化法に関するものであり、このフィルター装置は、水性液や油性液中に含まれる類金属（硼素、ゲルマニウム、ひ素、アンチモン、セレン、テルル等）を効率よく除去すると共に、それら被処理液体中に含まれる不溶性夾雜物も同時に除去することができるので、例えば飲料水や食品加工用水等の浄化（特に類金属を含む有害イオン性物質と不溶性夾雜物の同時除去）、ポリエステル製造時に未反応物として留去されるエチレングリコール中に重合触媒として混入していくゲルマニウム、食用油脂などに含まれることのあるひ素などと共に不溶性夾雜物を除去して清浄化する際に有効利用できる。

【0002】

【従来の技術】

類金属元素の1種である硼素や硼素化合物は自然界に広く分布しており、人体

にとって必須の元素であるが、反面、摂取量が多くなり過ぎると逆に悪影響を及ぼすことも確認されている。そして、河川や地下水中に含まれる硼素成分による人為的汚染と思われる事例が報告される様になり、水の再利用などへの悪影響が懸念される。再利用に当たっては、硼素成分等の汚染除去の他に不溶性夾雑物の除去も必要となるが、これら2つを同時に行なうことのできる装置は提案されていない。

【0003】

また硼素以外にも例えばひ素やひ素化合物は人体に有害であり、その混入が懸念される飲料水等から該化合物と共に不溶性介在物も可及的に除去する必要があるが、これらを同時に除去することもできない。

【0004】

本発明は、これら類金属元素やその化合物を水あるいは食用油等の被処理液体から効率よく吸着除去すると共に、該被処理液体中に含まれる不溶性夾雑物を同時に効率よく除去し清浄化することのできるフィルター装置を提供し、更には、該フィルター装置を用いて水や油などの被処理液体を清浄化することのできる技術を提供するものである。

【0005】

水中の硼素などの類金属を除去する方法として、塩基性イオン交換樹脂を使用する方法が考えられるが、本発明者等が確認したところによると、塩基性イオン交換樹脂の硼素などの類金属に対する選択吸着性は極めて低く、処理系に他のアニオンが共存すると、類金属成分の捕捉性能は極端に低下する。

【0006】

一方、硼素成分を捕捉する性能を備えたキレート樹脂があり、該キレート樹脂を用いて灌漑用水等に含まれる硼素成分を除去する方法も知られているが、これらはイオン化した硼素成分のキレート捕捉を意図するだけであって、不溶性夾雑物も積極的に同時除去しようとする考え方ではない。このキレート樹脂は、スチレンジビニルベンゼン型やフェノールアルデヒド型等の剛直な三次元架橋構造の重合体にアミノポリオール基を導入したビーズ状あるいは粒状のものであり、硼素成分に対する捕捉量や捕捉速度が小さく、かつ硼素成分を捕捉したキレート樹

脂を再生する場合の再生速度も非常に遅いという問題が指摘される。

【0007】

そこで、上記類金属イオンや再生剤の拡散侵入速度を高めることによって類金属イオンの捕捉速度や再生速度を高めるため、キレート樹脂の粒径を小さくして表面積を拡大し、被処理液体との接触有効面積を大きくする方法も考えられる。ところが、そのためにはキレート樹脂の粒径を小さくしなければならないため、キレート樹脂が飛散し易くなつて取扱いが面倒になるばかりでなく、水処理等を行なう際にキレート樹脂充填層の通液抵抗が増大し、処理効率を却つて悪くするといった問題が生じてくる。

【0008】

また再生能を失ったキレート樹脂を廃棄処理する場合にも、ビーズ状や粒状のキレート樹脂では、焼却処理が困難であるとか減容化処理が複雑であるといった問題が指摘される。

【0009】

更に従来のキレート樹脂では、前述の如く低効率であるとはいうもののある程度の類金属イオン捕捉能を発揮するが、被処理液体中に少なからず混入している不溶性の浮遊夾雜物に対する除去効果は殆んどない。そのため、それら浮遊夾雜物を除去して被処理液体を十分に清浄化するには、キレート樹脂による類金属イオン除去の前あるいは後で被処理液体中の浮遊夾雜物を除去しなければならず、確実な清浄化効果を得るには少なくとも2工程の処理が必要となる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであつて、その第1の目的は、硼素やゲルマニウム等を始めとする類金属元素やその化合物に対して優れた捕捉性能を有している他、焼却処理などが容易でしかも簡単かつ安全な方法で安価に製造し得る様なキレート形成性纖維を提供し、該キレート纖維の特殊性をうまく活用して、被処理液体中の類金属イオンと不溶性夾雜物を同時に効率よく除去することのできるフィルター装置を開発し、更には該フィルター装置を用いて液体を効率よく清浄化することのできる方法を確立することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決することのできた本発明に係るフィルター装置は、纖維分子中にアミノ基と、2個以上のヒドロキシル基、とりわけ隣接する炭素に結合した少なくとも2個のヒドロキシル基とを持った基を有し、類金属元素やその化合物に対して優れたキレート形成能を有しているキレート形成性纖維を、フィルター素材の少なくとも一部として配置したところに要旨があり、このフィルター装置であれば、被処理液体中に混入している不溶性夾雑物の大きさに応じて、キレート形成性纖維の纖維間隙間を調整することにより、類金属イオンと共に不溶性夾雑物を同時に除去することができ、被処理液体を簡単な処理で効率よく清浄化できる。

【0012】

上記フィルターの主たる構成素材となるキレート形成性纖維に、類金属元素やその化合物とのキレート形成能を与えるため纖維分子中に導入される好ましい基を一般式で示すと、下記一般式【I】で表わすことができ、

【0013】

【化2】



【0014】

[式中、Gは糖アルコール残基または多価アルコール残基、Rは水素原子、(低級)アルキル基または-G(Gは上記と同じ意味を表わし、上記Gと同一もしくは異なる基であってもよい)を表わす]

その中でも特に好ましいのは、前記式【I】中のGが、D-グルカミンからアミノ基を除いた残基またはジヒドロキシプロピル基であり、Rが水素または低級アルキル基である。

【0015】

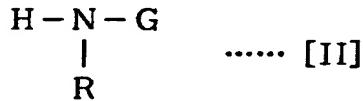
これら類金属元素やその化合物とのキレート形成性能（以下、類金属キレート形能と言うことがある）を与えるために纖維分子中に導入される好ましい基は、纖維分子中の反応性官能基（ヒドロキシル基、アミノ基、イミノ基、アルデヒド基、カルボキシル基、チオール基など）等に直接結合していてもよく、あるいは架橋結合によって間接的に結合していても構わない。またベースとなる纖維としては、天然纖維、再生纖維、合成纖維のいずれも使用可能であるが、上記の様なキレート形成能を有する基を効率よく導入するうえで特に好ましいのは天然纖維もしくは再生纖維である。

【0016】

なお、上記類金属キレート形成性纖維の製法は特に制限されないが、好ましいのは、纖維分子中の反応性官能基に、下記一般式 [II] で示されるアミン化合物を直接反応させ、

【0017】

【化3】



【0018】

【式中、G、Rは前記と同じ意味】

あるいは、纖維分子中の反応性官能基に、分子中にエポキシ基、反応性二重結合、ハロゲン基、アルデヒド基、カルボキシル基、イソシアネート基などから選ばれる2個以上の基を有する化合物を反応させた後、前記式 [2] で示されるアミン化合物を反応させるところに特徴を有している。ここで用いられるアミン化合物としては、類金属キレート形成能、纖維分子との反応性、コスト等を総合的に考えて最も実用的なのはD-グルカミンやN-メチル-D-グルカミンあるいはジヒドロキシプロピルアミンである。

【0019】

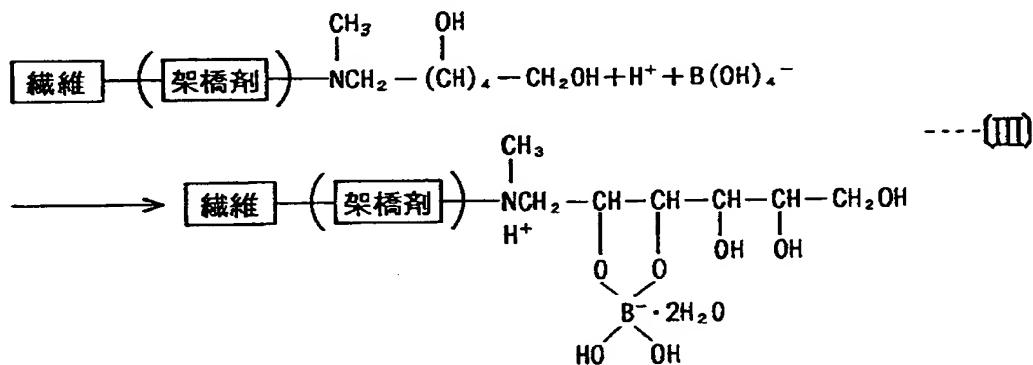
【発明の実施の形態】

本発明に係るフィルター装置の構成素材となる類金属キレート形成性纖維は、

上記の様に、纖維の分子中にアミノ基と、ヒドロキシル基、好ましくは2個以上のヒドロキシル基を持った基、更に好ましくは、2個以上のヒドロキシル基が隣接する炭素原子に結合している基とを導入することによって、類金属キレート形成能を与えたところに特徴を有しており、例えば、N-メチル-D-グルカミン残基の導入された纖維による類金属キレート捕捉反応を、硼素を例にとって示すと下記式 [III] に示す通りである。

【0020】

【化4】



【0021】

即ちこのキレート形成性纖維は、纖維分子中にアミノ基と2個以上のヒドロキシル基とを持った基、とりわけ隣接する炭素に結合した少なくとも2個のヒドロキシル基とを持った基が導入されており、硼素などの類金属元素に対して優れたキレート形成能を示し、それにより、類金属を効果的に捕捉することが可能となる。

【0022】

類金属キレート形成能が付与されるベース纖維の種類は特に制限されず、例えば綿、麻などを始めとする種々の植物纖維；絹、羊毛などを始めとする種々の動物性纖維；ビスコースレーヨンなどを始めとする種々の再生纖維；ポリアミド、アクリル、ポリエステルなどを始めとする種々の合成纖維を使用することができ、これらの纖維は必要に応じて各種の変性を加えたものであっても構わない。

【0023】

これらベース纖維の中でも特に好ましいのは、纖維分子中にヒドロキシル基やアミノ基等の反応性官能基を有する植物性纖維や動物性纖維、再生纖維であり、これらの纖維であれば、該纖維分子中の反応性官能基を利用して前述の様な類金属キレート形成能を持った基を容易に導入することができるので好ましい。もつとも、原料纖維自体が反応性官能基を有していない場合であっても、これを酸化など任意の手段で変性して反応性官能基を導入し、この官能基を利用して前述の様な基を導入することも可能である。

【0024】

上記ベース纖維の形状にも格別の制限はなく、長纖維のモノフィラメント、マルチフィラメント、短纖維の紡績糸あるいはこれらを織物状もしくは編物状に製織もしくは製編した布帛や紐、更には不織布や紙であってもよい。また、2種以上の纖維を複合もしくは混紡した纖維や織・編物を使用することもできる。

【0025】

上記ベース纖維に導入される基としては、前記式【III】からも明らかである様に、類金属とのキレートを形成することの必要上、アミノ基と、2個以上のヒドロキシル基、とりわけ隣接する炭素に結合した2個以上のヒドロキシル基を有することが必要となる。

【0026】

この様な要件を満たす好ましい基は、前記式【I】として示した通りであり、該式【I】中、Gは糖アルコール残基または多価アルコール残基を示し、Rは水素原子、(低級)アルキル基または-G(Gは上記と同じ意味を表わし、前記-Gと同一もしくは異なるものであってもよい)を表わし、Rの中でも実用性の高いのは水素または(低級)アルキル基である。上記において(低級)アルキル基としてはC₁~C₆のアルキル基が挙げられるが、中でも特に好ましいのはメチル基またはエチル基である。

【0027】

上記一般式【I】で示される基の中でも特に好ましいのは、Gが糖アルコール残基または多価アルコール残基、Rが水素原子または(低級)アルキル基である基であり、具体例としては、D-グルカミン、D-ガラクタミン、D-マンノサ

ミン、D-アラビチルアミン、N-メチル-D-グルカミン、N-エチル-D-グルカミン、N-メチル-D-ガラクタミン、N-エチル-D-ガラクタミン、N-メチル-D-マンノサミン、N-エチル-D-アラビチルアミンなどからアミノ基を除いた糖アルコール残基、あるいはジヒドロキシアルキル基が例示されるが、纖維分子への導入の容易性や原料の入手容易性等を考慮して最も好ましいのは、D-グルカミンやN-メチル-D-グルカミンのアミノ基を除いた残基あるいはジヒドロキシプロピル基である。

【0028】

これら類金属キレート形成能を与えるため纖維分子中に導入される基は、纖維分子中の反応性官能基（例えば、ヒドロキシル基、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、アルデヒド基、チオール基など）等に直接結合していくてもよく、あるいは架橋結合を介して間接的に結合していくても構わないが、纖維分子への導入の容易性を考えると、後述する様な架橋結合を介して間接的に導入したものが、実用性の高いものとして推奨される。

【0029】

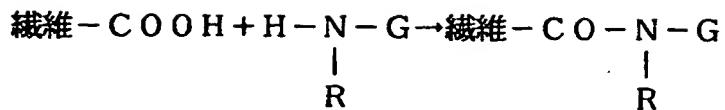
また上記類金属キレート形成性纖維を製造する方法は特に制限されず、纖維分子が元々有している前述の様な反応性官能基もしくは変性によって導入した反応性官能基に、たとえば前記一般式 [II] で示されるアミン化合物を直接反応させ、あるいは、該反応性官能基に、分子中にエポキシ基、反応性二重結合、ハロゲン基、アルデヒド基、カルボキシル基、イソシアネート基の如き官能基を2個以上有する化合物を反応させた後、前記式 [II] で示されるアミン化合物を反応させる方法が採用される。

【0030】

即ち、纖維分子が水酸基やカルボキシル基等を有している場合は、これらの基に前記一般式 [II] で示されるアミン化合物を直接反応させ、これを纖維分子にペンドント状に導入することができ、この場合の代表的な反応を例示すると下記の通りである。

【0031】

【化5】



(式中、G、Rは前記と同じ意味を表わす)

【0032】

また纖維分子中の反応性官能基とアミン化合物との反応性が乏しい場合は、纖維に先ず架橋剤を反応させることによって、前記アミン化合物との反応性の高い官能基をペンドント状に導入し、次いでこの官能基に前記アミン化合物を反応させることによって、類金属キレート形成能を有する基をペンドント状に導入することができる。特に後者の方法を採用すれば、纖維に対する架橋剤やアミン化合物の使用量を調整することによって、使用目的に応じた類金属捕捉能（即ち、類金属キレート形成能を有する基の導入量）を任意に制御することができるので好ましい。

【0033】

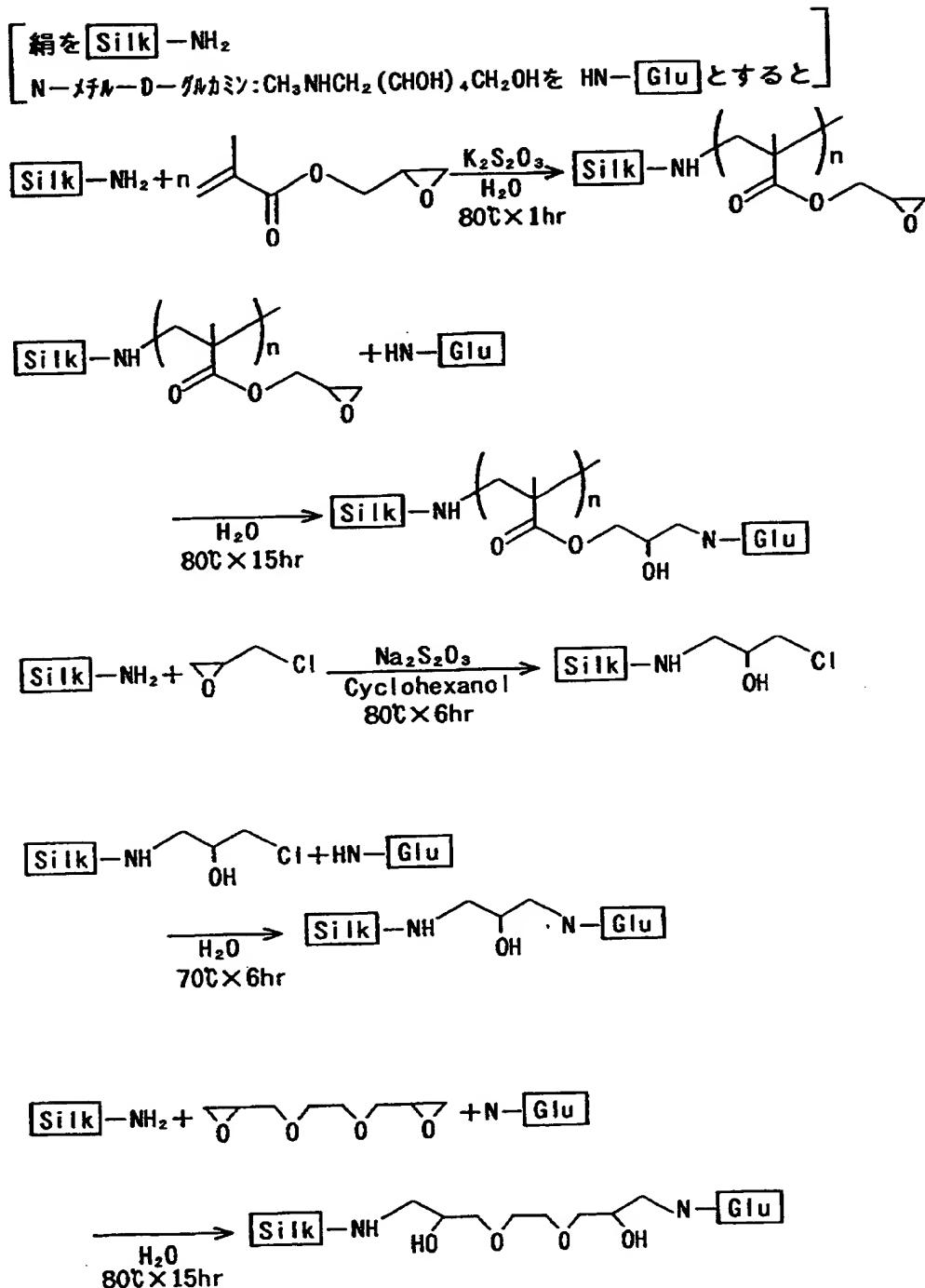
ここで用いられる好ましい架橋剤としては、エポキシ基、反応性二重結合、ハロゲン基、アルデヒド基、カルボキシル基、イソシアネート基などを2個以上、好ましくは2個有する化合物が挙げられ、好ましい架橋剤の具体例としては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルソルベート、エピクロルヒドリン、エピブロモヒドリン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、マレイン酸、こはく酸、アジピン酸、グリオキザール、グリオキシル酸、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが例示され、中でも特に好ましいのはグリシジルメタクリレート、エピクロルヒドリン、エチレングリコールジグリシジルエーテル等である。

【0034】

上記の様な架橋剤を用いてアミン化合物を導入する際の具体的な反応を例示すると、次の通りである。

【0035】

【化6】



【0036】

これらの架橋剤を用いて類金属キレート形成能を有する基を纖維に導入する際

の反応は特に制限されないが、好ましい方法を挙げると、ベース纖維と前記架橋剤を水あるいはN, N' -ジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシド等の極性溶媒中で、必要により反応触媒、乳化剤等を併用して、60～100℃程度で30分～数十時間程度反応させる方法であり、この反応により、架橋剤が纖維分子中の反応性官能基（例えば、ヒドロキシル基やアミノ基など）と反応して纖維と結合し、前記式【II】で示した様なアミン化合物と容易に反応する官能基を纖維分子中に導入することができる。次いで、該官能基を導入した纖維と前記アミン化合物を、水やN, N' -ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒中で、必要により反応触媒を用いて60～100℃で30分～数十時間程度反応させると、上記アミン化合物のアミノ基が架橋剤の反応性官能基（例えばエポキシ基やハロゲン基など）と反応し、前記式【I】で示される類金属キレート形成能を有する基が纖維分子中にペンドント状に導入される。

【0037】

この反応は、上記の様に通常は逐次的に行なわれるが、反応系によっては架橋剤とアミン化合物を同時に共存させ、纖維に対して同時並行的に反応させることも可能である。この反応に使用するベース纖維としては、長纖維のモノフィラメント、マルチフィラメント、短纖維の紡績糸あるいはこれらを織物状もしくは編物状に製織もしくは製編した布帛、更には不織布や紙等を任意に選択して使用することができ、また、2種以上の纖維を複合もしくは混紡した纖維や織・編物を使用し得ることは、先に説明した通りである。

【0038】

ベース纖維に対する前記類金属キレート形成能を有する基の導入量は、ベース纖維分子中の反応性官能基の量を考慮し、その導入反応に用いるアミン化合物の量、あるいは架橋剤とアミン化合物の量や反応条件などによって任意に調整できるが、纖維に十分な類金属捕捉能を与えるには、下記式によって計算される置換率が10重量%程度以上、より好ましくは20重量%程度以上となる様に調整することが望ましい。

置換率（重量%）

$$= [(置換基導入後の纖維重量 - 置換基導入前の纖維重量) / 置換基導入前の纖維重量] \times 100\%$$

／置換基導入前の纖維重量] × 100

(ただし置換基とは、前記式[1]で示される基を表わす)

【0039】

類金属捕捉能を高めるうえでは、上記置換率は高い程好ましく、従って置換率の上限は特に規定されないが、置換率が高くなり過ぎると置換基導入纖維の結晶性が高くなつて纖維が脆弱になる傾向があるので、類金属捕捉材としての実用性や経済性などを総合的に考慮すると、置換率は130重量%程度以下、より好ましくは80重量%程度以下に抑えることが望ましい。ただし、纖維分子中の官能基やアミン化合物、架橋剤の種類、あるいは用途等によっては、150～200重量%といった高レベルの置換率とすることにより、類金属捕捉能を高めることも可能である。

【0040】

上記の様にして得られる類金属キレート形成性纖維は、用いるベース纖維の性状に応じてモノフィラメント状、マルチフィラメント状、紡績糸状、不織布状、纖維織・編物状、紐状、更には紙など任意の性状のものとして得ることができるが、いずれにしても細径の纖維の分子表面に導入された前述の類金属キレート形成性を有する基の実質的に全てが、類金属捕捉性能を有效地に発揮するので、従来の粒状形態のものに比べて格段に優れた類金属捕捉能を発揮する。

【0041】

この様に本発明で使用するキレート形成性纖維は、類金属イオンに対して優れたキレート捕捉能を有しているので、このキレート纖維をフィルター素材の一部もしくは全部として用いて必要に応じた纖維間隙間のフィルター装置を作製し、これに液体を通すと、該液体に含まれる類金属イオンがキレート捕捉されて除去されると共に、固体状態で混入している不溶性夾雑物も同時に除去され、被処理液体を一回の処理で高度に清浄化することが可能となる。

【0042】

この場合、本発明で使用する類金属キレート形成性纖維は通常のフィルター素材に比べて高価であるので、好ましくは被処理液体中の不溶性夾雑物の大部分を適当な手段で予め除去しておき、その後で類金属キレート形成性纖維層を通すこ

とによって、残りの不溶性夾雑物と類金属イオンを同時に除去することが望ましい。

【0043】

尚フィルター装置の構成自体は格別特殊なものではなく、その用途に応じて前記キレート形成性纖維を一部もしくは全構成素材として使用し、任意の纖維間隙間を有する織・編物もしくは不織布からなる単層もしくは複層構造のマット状に成形して適當な支持体に組み付けた構造、あるいは通液性支持筒の外周側にキレート形成纖維からなる紐状物を綾巻状に複数巻回した構造、または同纖維からなる織・編物もしくは不織布シートをプリーツ状に折り曲げて支持部材に装着した構造、同纖維を用いて作製した織・編物や不織布を袋状に成形したバグフィルタータイプなど、公知の全てのフィルター装置と同様に成形できる。

【0044】

このとき、使用するキレート形成性纖維の太さや織・編密度、積層数や積層密度などを調整し、また紐状のキレート形成性纖維を複数層に巻回してフィルター装置とする場合は、巻回の密度や層厚、巻回張力などを調整することによって、纖維間隙間を任意に調整できるので、被処理液体中に混入している不溶性夾雑物の粒径に応じて該纖維間隙間を調整すれば、必要に応じた清浄化性能のフィルター装置を得ることができる。

【0045】

なお本発明のフィルター装置は、フィルター素材の全てを前記キレート形成性纖維で構成し、フィルター層全体に類金属イオンと不溶性夾雑物に対する除去性能を与えることができるが、本発明のキレート形成性纖維は通常のフィルター素材に比べて高価であるので、被処理液体中に含まれる類金属イオンと不溶性夾雑物の含有比率に応じて、キレート形成性纖維と通常の濾過用フィルター素材を適當な比率で組み合わせ（混紡、混織・混編、積層など）、比較的低コストで高い清浄化効果が得られる様にすることも可能である。

【0046】

また該フィルター装置の作製に当たっては、前述した様な方法によって作製した類金属キレート形成性纖維よりなる不織布、織・編物、紐などをフィルター裝

置内に組み込むことも勿論可能であるが、類金属キレート形成性化合物との反応性官能基を有する基を有し（あるいは導入された）纖維をフィルター素材とするフィルター装置に、類金属キレート形成性化合物含有液を循環させ、該フィルター素材に類金属キレート形成性官能基を事後的に導入することによって、キレート捕捉能を与えることも可能である。従って、例えばセルロース等をフィルター構成素材とする通常のフィルター装置を使用し、これに類金属キレート形成性官能基を導入することによって、類金属イオン除去性能を兼ね備えた本発明のフィルター装置とすることもできる。

【0047】

本発明は以上の様に構成されており、フィルター素材としてキレート形成性纖維を使用することにより、次の様な利点を享受できる。

【0048】

①従来の粒状キレート樹脂には、キレート捕捉に機能する部位として外周面と細孔部があるが、細孔部は拡散が遅くて実質的に全官能基がキレート捕捉に寄与し得ないので、キレート樹脂全体としては有効活用率が極めて低く、且つ捕捉し得る元素の絶対量も不十分とならざるを得ず、また不溶性夾雑物に対する除去性能は殆んど期待できないが、本発明のフィルターでは、纖維表面に導入されたキレート形成性官能基の全てが類金属成分のキレート捕捉に有効に活用されると共に有効比表面積も大きいので、少量の使用で極めて高いキレート捕捉能が得られると共に、纖維間隙間を調整することによって、被処理液体中の不溶性夾雑物を同時に除去することができ、一回の処理で高い清浄化効果が得られる。

【0049】

②キレート形成性官能基がフィルター素材を構成する纖維表面に露出しているので、吸着速度が高い。

【0050】

③粒状キレート樹脂は一般に乾燥すると脆弱になって微粉化し、実用できなくなるが、本発明で使用するキレート纖維は、纖維素材にキレート形成性官能基を導入したものであるから、乾燥しても脆化することがなく、再生による繰り返し使用も容易である。

【0051】

④粒状キレート樹脂では、充填容器の形状によって使用形態が制限されるが、本発明はキレート形成性纖維をフィルター素材とするものであるから、不織布状や織編物状、紐状などとすることにより、使用目的に応じた任意の形状のフィルターに成形できる。

【0052】

⑤粒状キレート樹脂では、粒径によって空隙率が自動的に決まってくるが、キレート纖維であれば、形態を変えることによって充填密度や纖維間空隙を任意に変更できるので、被処理液体中に含まれる不溶性夾雑物の粒径に応じた高い清浄化効果を確保できる。

【0053】

⑥本発明のフィルターを使用すれば、キレート形成性纖維で類金属成分と不溶性夾雑物を捕捉した後、例えば塩酸や硫酸等の強酸水溶液で処理することにより
、キレートを形成して捕捉された類金属元素のみを簡単に離脱させることができ
、それにより再生液から類金属成分を有価成分として回収することも可能となる
。

【0054】

尚、本発明で使用する前記のキレート形成性纖維は、上記の様に纖維状とすることによってもたらされる利点に加えて、他の金属イオン、例えばMg, Ca, Zn, Na, K等の金属、あるいはその他の陰イオン、たとえばフッ素、塩素、沃素等のハロゲンイオン等が共存する場合でも類金属成分と選択的にキレートを形成するという特性を有しており、類金属の選択的捕捉材としても極めて有効に活用することができる。従って、様々な製造工程において、Mg, Ca, Na, Kなどが含まれる工程液から有害な類金属だけを除去し、あるいは、例えば飲料水や食品加工用水中に含まれることのあるMg, Ca, Na, K等を残して有害な類金属のみを除去することも可能である。

【0055】

かくして本発明のフィルター装置であれば、構成素材として使用するキレート形成性纖維独自の類金属キレート形成能によって類金属を効率よく除去できると

共に、不溶性夾雜物を同時に除去することができ、例えば次に示す様な被処理液体の清浄化に有効に活用できる。

【0056】

- a. 飲料水や食品加工用水の浄化（特に類金属を含む有害イオン性物質と不溶性夾雜物の同時除去）。
- b. ポリエステル製造時に未反応物として留去されるエチレングリコール中に重合触媒として混入してくるゲルマニウムの除去。

【0057】

- c. 食用油脂などに含まれることのあるひ素と共に不溶性夾雜物の除去。
- d. エンジンオイルやモータオイル等の廃油中に防錆成分として含まれることのある硼素の除去（廃油処理）。

【0058】

- e. 超純水製造時における硼素や珪素と共に不溶性夾雜物の除去。
- f. 石炭を燃料とする火力発電設備から排出される排水中に混入してくるセレン等と共に不溶性夾雜物の除去清浄化。

【0059】

- g. 原子力発電設備や天然ガス利用設備から排出される排水中に混入してくる硼素と共に不溶性夾雜物の除去清浄化。
- h. 石炭塵灰洗浄排水から硼素と共に不溶性介在物の除去清浄化。

【0060】

【実施例】

次に本発明の実施例を示すが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0061】

実施例

綿製の紡績糸をステンレス製のコア材に綾巻き状に巻回した市販のカートリッジフィルター（アドバンテック東洋社製、商品名「T C W - 1 - C S S」：公称孔径 $1 \mu m$ ）を、ポリプロピレン製ハウジング（アドバンテック東洋社製、商品

名「1PP-1-FS-000」)に装着し、これに、グリシジルメタクリレート53.6g、非イオン界面活性剤(第一工業製薬社製、商品名「ノイゲンEA126」)2.7g、非イオン界面活性剤(日本油脂社製、商品名「ノニオンOT-221」)2.7g、31%H₂O₂水5.8g、0.5%二酸化チオ尿素水溶液471.2gを、蒸留水7000mlに溶解した溶液を、循環ポンプを用いて15リットル/分の流速で60℃×1時間循環させ、綿紡績糸分子中にグリシジルメタクリレートをグラフトさせ、次いで反応液を排出した後、蒸留水3000mlを循環させて洗浄した。

【0062】

次に、蒸留水3000mlにN-メチル-D-グルカミン1500gを溶解させた溶液を、グリシジルメタクリレートをグラフトさせた前記フィルターに80℃で2時間循環させ、フィルターを構成する綿紡績糸に類金属キレート形成性官能基を導入し、その後蒸留水を用いて洗浄液が中性になるまで循環・廃液を繰り返して類金属キレート形成性フィルターを得た。

【0063】

この類金属キレート形成性フィルターを、前記ポリプロピレン製ハウジングに装着し、硼酸を蒸留水に溶解して硼素濃度を10ppmに調整した溶液10リットルに、不溶性夾雑物として平均粒径10μmの二酸化珪素微粉末2.01gを分散させた試験液を15リットル/分の流速で25℃で30分間循環させた。

【0064】

その後、試験液の硼素濃度を定量したところ、1ppm以下に低減していることが確認された。また該試験液1リットルを孔径0.1μmのメンブランフィルターに通し残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、96%であることが確認された。

【0065】

実施例2

上記実施例1と同様にして得た類金属キレート形成性フィルターを、前記ポリプロピレン製ハウジングに装着し、酸化ゲルマニウムをアルカリ溶解させた後中性にしてゲルマニウム濃度を10ppmに調整した溶液10リットルに、不溶性

夾雑物として平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ の二酸化珪素微粉末 1.98 g を分散させた試験液を、 15 リットル/分 の流速で 25°C で 30 分間 循環させた。

【0066】

その後、試験液のゲルマニウム濃度を定量したところ、 1 ppm 以下に低減していることが確認された。また該試験液 1 リットル を孔径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ のメンブランフィルターに通し残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、 97% であることが確認された。

【0067】

実施例3

上記実施例1と同様にして得た類金属キレート形成性フィルターを、前記ポリプロピレン製ハウジングに装着し、三酸化ひ素をアルカリ溶解させてひ素濃度を 10 ppm に調整溶液 5 リットル に、不溶性夾雑物として平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ の二酸化珪素微粉末 1.04 g を分散させた試験液を、 15 リットル/分 の流速で 25°C で 30 分間 循環させた。

【0068】

その後、試験液のひ素濃度を定量したところ、 1 ppm 以下に低減していることが確認された。また該試験液 1 リットル を孔径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ のメンブランフィルターに通し残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、 97% であることが確認された。

【0069】

実施例4

上記実施例1において、綿製の紡績糸をステンレス製のコア材に綾巻き状に巻回したカートリッジフィルターに代えて、セルロース繊維ろ紙をプリーツ状に成型したカートリッジフィルター（アドバンテック東洋社製、商品名「TC-1」：公称孔径 $1\text{ }\mu\text{m}$ ）を使用した以外は実施例1と同様にして類金属キレート形成性フィルターを得た。

【0070】

得られた類金属キレート形成性フィルター素材を、前記と同じポリプロピレン製ハウジングに装着し、硼酸を蒸留水に溶解して硼素濃度を 10 ppm に調整し

た溶液10リットルに、不溶性夾雑物として平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ の二酸化珪素微粉末1.89gを分散させた試験液を15リットル/分の流速で25℃で30分間循環させた。

【0071】

その後、試験液の硼素濃度を定量したところ、1ppm以下に低減していることが確認された。また該試験液1リットルを孔径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ のメンブランフィルターに通し残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、97%であることが確認された。

【0072】

実施例5

上記実施例1と同様にして得た類金属キレート形成性フィルターを、ステンレス製ハウジング（アドバンテック東洋社製、商品名「1TS」）に装着し、これに、硼素濃度35ppmのエンジンオイル2リットルに、不溶性夾雑物として平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ の二酸化珪素微粉末0.46gを分散させた試験液を、1リットル/分の流速で25℃で30分間循環させた。

【0073】

その後、試験液の硼素濃度を定量したところ、1ppm以下に低減していることが確認された。また該試験液1リットルをミネラルスピレットで希釈した後、孔径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ のメンブランフィルターに通し残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、95%であることが確認された。

【0074】

【発明の効果】

本発明は以上の様に構成されており、フィルター素材として類金属成分に対して高い捕捉能を有し且つ不溶夾雑物除去性能を兼ね備えた類金属キレート捕捉性繊維を使用することによって、被処理液体中の類金属成分と不溶性夾雑物を同時に除去することができ、それらの清浄化を極めて効率よく行なうことができる。

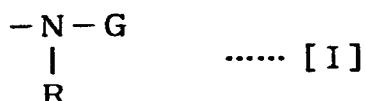
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非処理液中に含まれる硼素やゲルマニウム等の類金属元素やその化合物と不溶性夾雜物を同時に効率よく除去できるフィルター装置と清浄化法を確立すること。

【解決手段】 フィルター素材の少なくとも一部として、纖維分子中にアミノ基と、炭素に結合した少なくとも2個のヒドロキシル基を持った基、具体的には、纖維分子中に下記式〔I〕で示される基が導入された類金属キレート形成性纖維を使用し、類金属と不溶性夾雜物を同時に除去して清浄化することのできるフィルター装置、およびこれを用いた液体の清浄化法を開示する。

【化1】



[式中、Gは糖アルコール残基または多価アルコール残基、Rは水素原子、(低級)アルキル基または-G(Gは上記と同じ意味を表わし、上記Gと同一もしくは異なる基であってもよい)を表わす]

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 592211194

【住所又は居所】 大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号
【氏名又は名称】 キレスト株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 596148629

【住所又は居所】 大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号
【氏名又は名称】 中部キレスト株式会社

【代理人】

【識別番号】 100067828

【住所又は居所】 大阪市西区鞠本町2丁目3番2号 住生なにわ筋本
町ビル

【氏名又は名称】 小谷 悅司

【選任した代理人】

【識別番号】 100075409

【住所又は居所】 大阪市西区鞠本町2丁目3番2号 住生なにわ筋本
町ビル 三協国際特許事務所

【氏名又は名称】 植木 久一

出願人履歴情報

識別番号 [592211194]

1. 変更年月日 1996年10月15日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号

氏 名 キレスト株式会社

特平10-121195

出願人履歴情報

識別番号 [596148629]

1. 変更年月日 1996年10月15日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号
氏 名 中部キレスト株式会社

